

207
564
52

EXAMINER'S

COPY

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
30. OKTOBER 1930

REICHSPATENTAMT PATENTSCHRIFT

Nr 511 468

KLASSE 12q GRUPPE 32

I 33269 IVa/12q

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 16. Oktober 1930

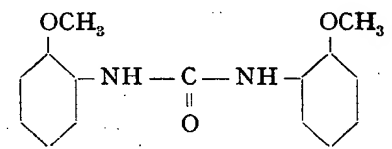
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M. *)

Verfahren zur Darstellung von 5-Chlor-2-amino-1-methoxybenzol

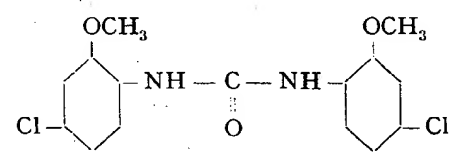
Patentiert im Deutschen Reiche vom 18. Januar 1928 ab

Das 5-Chlor-2-amino-1-methoxybenzol wurde von Herold zuerst isoliert (Berichte 15 [1882] S. 1685) und von Reverdin und Eckhard richtig erkannt (Berichte 32 [1899] S. 2624). Durch Chlorieren von Acetyl-o-anisidin wurde diese Base von King und Orton (Journ. of the Chemical Soc. 99 [1911] S. 1189) erhalten, indem sie Chlor, das bei der Einwirkung von sehr wenig Salzsäure auf Acetylchloramino-2, 4-dichlorbenzol ganz allmählich in Freiheit gesetzt wird, auf die Lösung des Acetylanisidins einwirken ließen und dann verseiften. Die Gewinnung und Reinigung des 5-Chlor-2-amino-1-methoxybenzols ist bei diesem Verfahren schwierig und verlustreich. Bei Anwendung der allgemein gebräuchlichen Chlorierungsmethoden für acylierte Arylamine z. B. bei der Chlorierung der Acetyl-, Formyl-, Benzoyl- oder Toluolsulfonsäureverbindung des o-Anisidins mittels Chlors oder Sulfurylchlorids erhält man nach der Verseifung 4-Chlor-2-amino-1-methoxybenzol und 4, 5-Dichlor-2-amino-1-methoxybenzol, da die zu 4-chlorsubstituierten Derivaten führende Wirkung der Methoxygruppe vorherrscht. (Vgl. hierzu Hollman: »Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern« 1910 S. 421 und Tabelle S. 458.)

Es wurde nun gefunden, daß bei der Chlorierung des symmetrischen Dimethoxydiphenylharnstoffs



das Chlor fast ausschließlich in p-Stellung zum Stickstoff — in beiden Phenylresten gleichmäßig — eintritt. Der Dichlordimethoxydiphenylharnstoff



läßt sich in einfacher Weise aufspalten und gibt 5-Chlor-2-amino-1-methoxybenzol in guter Ausbeute. Es ist zwar von Chatterway und Orton (Berichte 34 [1901] S. 1073 und 1078) festgestellt worden, daß bei der Chlorierung und Bromierung von Diphenylharnstoff das Halogen in p-Stellung zum Stickstoff eintritt. Doch liegen in der

*) Von dem Patentsucher ist als der Erfinder angegeben worden:

Dr. Wilhelm Fitky in Frankfurt a. M.-Höchst.

CM

- vorliegenden Erfindung andere Verhältnisse vor, da noch die Wirkung der Methoxylgruppe hinzutritt und man in Analogie zu der Chlorierung der anderen Acylderivate des o-Anisidins erwarten mußte, daß der Chloreintritt hier auch in p-Stellung zur Methoxygruppe erfolgen würde. Die besondere Wirkung des Harnstoffrestes ist durchaus neu und unerwartet.
- 10 Der Dimethoxydiphenylharnstoff entsteht leicht aus o-Anisidin und Phosgen bei Anwesenheit eines säurebindenden Mittels. Die Art und Weise der Chlorierung kann auf mannigfaltige Weise ausgeführt werden, ohne
- 15 daß sich eine wesentliche Änderung ergibt. Durch dieses Verfahren wird ein wesentlicher Fortschritt in der Darstellung des 5-Chlor-2-amino-1-methoxybenzols erreicht, dem in der Farbstoffchemie eine große Bedeutung zukommt.

Beispiele

1. 136 Gewichtsteile Dimethoxydiphenylharnstoff werden in etwa 1000 Gewichtsteilen
- 25 Tetrachloräthan suspendiert. Hierzu läßt man unter Rühren 145 Gewichtsteile Sulfurylchlorid bei niedriger Temperatur zutropfen. Nach beendeter Chlorierung wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der erhaltene Dichlordimethoxydiphenylharnstoff stellt ein in Wasser unlösliches Pulver vom Schmelzpunkt 230° dar; er wird ohne Reinigung mit 100 Gewichtsteilen 25 %igem Ammoniak und 500 Gewichtsteilen Wasser versetzt und in
- 35 einem geschlossenen Gefäß 4 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das

rohe 5-Chlor-2-amino-1-methoxybenzol abgesaugt und in verdünnter Salzsäure gelöst. Das salzsaure Salz wird ausgesalzen und wie üblich auf freie reine Base verarbeitet. Auch

40 aus der Lauge kann noch etwas Base gewonnen werden. Ausbeute über 75% der Theorie.

2. 136 Gewichtsteile Dimethoxydiphenylharnstoff werden in 850 Gewichtsteilen Nitrobenzol suspendiert und 75 Gewichtsteile Chlor

45 eingeleitet. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert, der im Rückstand verbliebene in Beispiel 1 beschriebene Dichlordimethoxydiphenylharnstoff mit 240 Gewichtsteilen 35 %iger Natronlauge, 350 Teilen Wasser

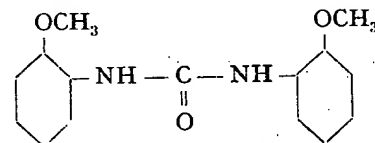
50 und 10 Gewichtsteilen Alkohol versetzt und in einem geschlossenen Gefäß 4 Stunden auf 175° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die rohe Base abgesaugt und wie in Beispiel 1

55 aufgearbeitet.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Darstellung von 5-Chlor-2-amino-1-methoxybenzol, darin bestehend,

60 daß man den symmetrischen Dimethoxydiphenylharnstoff von folgender Formel



der Chlorierung unterwirft und den erhaltenen Dichlordimethoxydiphenylharnstoff mit alkalisch wirkenden Mitteln aufspaltet.

70

H
260
564
52

DEUTSCHES REICH



EXAMINER'S
COPY

Div. 6

AUSGEGEBEN AM
5. MAI 1931

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 523437

KLASSE 12q GRUPPE 32

I 36559 IVa/12q

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 2. April 1931

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M. *)

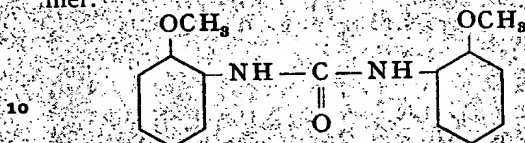
Verfahren zur Darstellung von 5-Chlor- und 5-Brom-2-amino-1-alkyloxy- und 1-aralkyloxybenzolen

Zusatz zum Patent 511468

Patentiert im Deutschen Reich vom 25. Dezember 1928 ab

Das Hauptpatent hat angefangen am 18. Januar 1928.

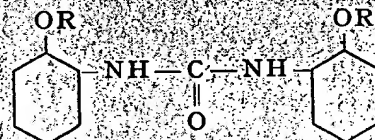
Durch das Hauptpatent 511468 ist ein Verfahren zur Darstellung von 5-Chlor-2-amino-1-methoxybenzol geschützt, welches darin besteht, daß man den symmetrischen Dimethoxydiphenylharnstoff folgender Formel:



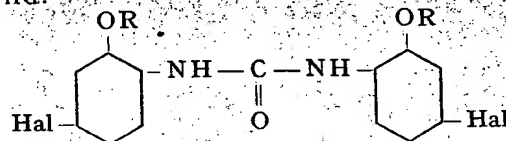
der Chlorierung unterwirft und das Chlorierungsprodukt aufspaltet. Überraschend war, daß entgegen den bisherigen Erfahrungen bei der Chlorierung von acyliertem 2-Amino-1-methoxybenzol das Chlor hier fast ausschließlich in die beiden p-Stellungen zu den beiden Iminogruppen des Dimethoxydiphenylharnstoffs eintritt.

Es wurde nun weiter gefunden, daß nicht nur bei der Chlorierung des in der Hauptpatentschrift beschriebenen o, o'-Dimethoxydiphenylharnstoffs Substitution in den beiden p-Stellungen zu den Iminogruppen erfolgt, sondern daß allgemein bei der Einwirkung einer zur Einführung von zwei Chlor- oder Bromatomen erforderlichen Menge Chlor oder Brom oder eines Mittels, das aromatische

Kernwasserstoffatome durch diese Halogene zu substituieren vermag, auf einen symmetrischen o, o'-disubstituierten Diphenylharnstoff der folgenden allgemeinen Formel:



worin R Alkyl oder Aralkyl bedeutet, fast ausschließlich eine Dihalogenverbindung der folgenden allgemeinen Formel erhalten wird.



worin R Alkyl oder Aralkyl und Hal. Chlor oder Brom bedeutet.

Durch Aufspalten dieser Halogenierungsprodukte erhält man die bisher schwierig darstellbaren und zum Teil unbekannten 5-Chlor- (oder 5-Brom-) 2-amino-1-alkyloxy- und aralkyloxybenzole in guter Ausbeute.

Die als Ausgangsmaterialien benutzten symmetrischen o, o'-Dialkyloxy- und o, o'-

*) Von dem Patentsucher ist als der Erfinder angegeben worden:

Dr. Wilhelm Fitzky in Frankfurt a. M.-Höchst.

CB

Diaralkoxydiphenylharnstoffe sind erhältlich durch Umsetzung der entsprechenden Amine mit Phosgen bei Anwesenheit eines säurebindenden Mittels. Die Halogenierungen können nach den verschiedensten Methoden ausgeführt werden, ohne daß sich das Ergebnis wesentlich ändert.

Die Chlorierung des symmetrischen o, o'-Dimethoxydiphenylharnstoffs sowie die Aufspaltung der dabei erhaltenen Dichlorverbindung ist hier ausgenommen.

Beispiele

1. 140 Gewichtsteile o, o'-Dimethoxydiphenylharnstoff werden in etwa 1000 Gewichtsteilen Tetrachloräthan verteilt. Man läßt nun bei 10 bis 30° unter Rühren 160 Gewichtsteile Brom eintropfen. Nach beendeter Bromierung treibt man das Lösungsmittel mit Wasserdampf ab. Der zurückbleibende, in Wasser unlösliche Dibromdimethoxydiphenylharnstoff vom Schmelzpunkt 235 bis 240° wird ohne Reinigung in einem geschlossenen Gefäß mit 700 Gewichtsteilen Ammoniak 10 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten saugt man das rohe 5-Brom-2-amino-1-methoxybenzol ab und löst es in verdünnter Salzsäure. Das salzsäure Salz wird ausgesalzen und, wie üblich, auf die freie reine Base verarbeitet. Das 5-Brom-2-amino-1-methoxybenzol schmilzt bei 60 bis 61°.

2. 150 Gewichtsteile o, o'-Diäthoxydiphenylharnstoff werden in 1000 Gewichtsteilen Tetrachloräthan verteilt. Hierzu läßt man unter Rühren 145 Gewichtsteile Sulfurylchlorid innerhalb 10 bis 20° zutropfen. Nach beendeter Chlorierung wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der erhaltene Dichlor-diäthoxydiphenylharnstoff vom Schmelzpunkt 235 bis 240° wird ohne Reinigung nach Zufügen von 200 Gewichtsteilen 25%igem Ammoniak und 500 Gewichtsteilen Wasser in einem geschlossenen Gefäß 5 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das rohe 5-Chlor-2-amino-1-äthoxybenzol abgesaugt und in verdünnter Salzsäure gelöst. Das salzsäure Salz wird ausgesalzen und, wie üblich, auf die freie reine Base verarbeitet.

3. 178 Gewichtsteile o, o'-Dibutyloxydiphenylharnstoff werden in 1500 Gewichtsteilen Tetrachloräthan suspendiert. Hierzu läßt man unter Rühren 145 Gewichtsteile Sulfurylchlorid innerhalb 10 bis 30° zutropfen. Nach beendeter Chlorierung wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Dichlor-dibutyloxydiphenylharnstoff vom Schmelzpunkt etwa 120° mit 300 Gewichtsteilen 25%igem Ammoniak und 700 Gewichtsteilen Wasser 6 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das

Öl abgetrennt und in verdünnter Salzsäure gelöst. Das salzsäure Salz wird ausgesalzen und, wie üblich, auf die freie reine Base verarbeitet. Das 5-Chlor-2-amino-1-butyloxybenzol ist ein farbloses viskoses Öl, das bei 160° bei 12 mm Druck siedet.

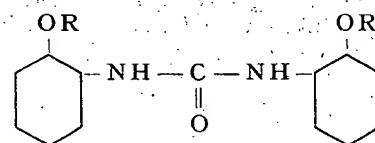
Den Dibutyloxydiphenylharnstoff kann man darstellen aus Phosgen und o-Aminophenylbutyläther, der letztere ist erhältlich aus o-Chlornitrobenzol und Butylalkohol bei Gegenwart eines säurebindenden Mittels und nachfolgender Reduktion.

4. 212 Gewichtsteile o, o'-Dibenzoyloxydiphenylharnstoff werden in 4000 Gewichtsteilen Chlorbenzol gelöst. Hierzu läßt man unter Rühren 145 Gewichtsteile Sulfurylchlorid bei 20 bis 30° zutropfen. Nach beendeter Chlorierung wird das Lösungsmittel mit Wasserdampf abgetrieben, der Dichlor-dibenzoyloxydiphenylharnstoff vom Schmelzpunkt 180 bis 190° ohne Reinigung mit 700 ccm 25%igem Ammoniak in einem geschlossenen Gefäß 7 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Öl abfiltriert und in verdünnter Salzsäure gelöst. Das salzsäure Salz wird ausgesalzen und, wie üblich, auf die freie reine Base verarbeitet. Das 5-Chlor-2-amino-1-benzoyloxybenzol schmilzt bei 52°.

Den Dibenzoyloxydiphenylharnstoff kann man darstellen aus Phosgen und o-Aminophenylbenzyläther, den letzteren aus o-Nitrophenol und Benzylchlorid bei Gegenwart eines säurebindenden Mittels und nachfolgende Reduktion.

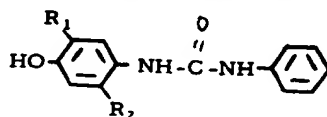
PATENTANSPRUCH:

Weitere Ausbildung des Verfahrens gemäß Patent 511 468, dadurch gekennzeichnet, daß man einen o, o'-disubstituierten symmetrischen Diphenylharnstoff der folgenden Formel:

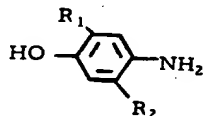


worin R Alkyl oder Aralkyl bedeutet, mit einer zur Einführung von zwei Chlor- oder Bromatomen erforderlichen Menge Chlor oder Brom oder eines Mittels, das aromatische Kernwasserstoffatome durch diese Halogene zu substituieren vermag, behandelt, wobei jedoch die Chlorierung des symmetrischen o, o'-Dimethoxydiphenylharnstoffs ausgenommen ist und die Halogenierungsprodukte mit alkalisch wirkenden Mitteln aufspaltet.

2569/69 Light stabilisers for polyolefins are
 carbanilide cpds. of formula:-



(where R_1 and R_2 are lower alkyl). They are
 prepd. by the reaction of an aminophenol of the
 formula:-



with phenylisocyanate. The stabiliser is compatible
 with the polyolefin, does not sublime and has
 excellent light stabilising effect when used in an amt.
 of 0.01-2.0 wt.% based on polyolefin. 9.4.66 (Non-
 Con) as 22390/66 SANKYO CO., LTD & ASAHI
 CHEM. IND. CO., LTD. (3.2.69)

55388
564
52

25 H 31
(25 H 05)
(13 O 11)
(16 O 781.1)

JAPAN
GROUP
CLASS

特 許 公 報

特 許 出 願 公 告

昭 44-2569

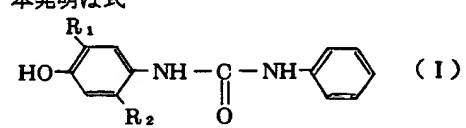
公 告 昭 44. 2. 3

(全 2 頁)

特 願 昭 41-22390
出 願 日 昭 41. 4. 9
発 明 者 村山圭介
東京都品川区広町1の2の58
三共株式会社中央研究所内
同 森村正治
同 所 同 所
同 吉岡孝雄
同 所 同 所
同 北岡惇
延岡市旭町5の1021
同 赤木三郎
東京都品川区広町1の2の58
三共株式会社生産技術研究所内
同 車田知之
同 所 同 所
同 渡辺一郎
同 所 同 所
出 願 人 三共株式会社
東京都中央区日本橋本町3の1の6
代 表 者 鈴木万平
出 願 人 旭化成工業株式会社
大阪市北区堂島浜通1の25の1
代 表 者 宮崎輝
代 理 人 弁理士 梶出庄治

発明の詳細な説明

本発明は式



を有するカルバニリド化合物よりなるポリオレフィン用耐光安定剤に関するものである。

上記式中R₁およびR₂は同一または異なりメチル、エチル、プロピル、ブチル若しくは第三級ブチルのような低級アルキル基を示す。

従来これらに類似したポリオレフィン用安定剤として3, 5-ジ第三級ブチル-4-ヒドロキシ

チオカルバニリドおよび1, 3-ジ-α-ナフチルチオ尿素が特公昭40-13263および同36-12789に記載されている。

しかしながらこれらのポリオレフィンに対する耐熱および耐光の効力はあまり強くないという欠点を有している。

本発明者等はポリオレフィンを汚染せずしかもポリオレフィンに対して優れた耐光効果を有する化合物を鋭意研究した結果、前記式(I)を有する化合物が特に優れた耐光安定作用を有することを知り本発明を完成した。

本発明は前記式(I)を有するカルバニリド化合物よりなることを特徴とするポリオレフィン用耐光安定剤である。

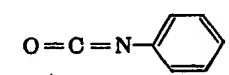
本耐光安定剤は非昇華性であり、ポリオレフィンに対する相溶性もよく非汚染性でしかも優れた耐光安定作用を有するものである。

本発明のポリオレフィンとは高压、低压ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンおよびその他のポリオレフィン類或はオレフィン共重合体であり、上記式(I)の化合物を該ポリオレフィンに使用せらる。本耐光安定剤は常法に従つて上記重合体に添加される。その際の耐光安定剤の量は上記重合体の約0.01乃至2%(重量)である。

本発明において使用される前記式(I)を有する化合物は新規化合物であつて式



(式中R₁およびR₂は前述したものと同一である。)を有するアミノフェノール化合物を式



を有するフェニルイソシアネートと無水の条件下不活性溶媒の存在下で反応させることによつて得られる。

上記製法を更に具体的に説明するために以下に製造例を示す。

製造例

2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三級ブチルカルバニリドの製造

3-メチル-4-アミノ-6-第三級ブチル

CA

エノール4.0gおよびベンゼン50mlの溶液に室温で攪拌下イソシアン酸フェニル2.7gを滴下し滴下終了後室温で3時間、続いて50~60℃で5時間加温攪拌する。反応後析出した結晶をろ取し、母液を濃縮して得られる結晶と合わせてベンゼン：アセトン（5：1）の混合溶媒より再結晶すると、融点209~210℃の白色結晶として所望の生成物4.8g（収率71.8%）が得られる。

分析値

$C_{18}H_{22}O_2N_2$ に対する

計算値, C; 72.45, H; 7.43, N; 9.39

実験値, C; 72.64, H; 7.50, N; 9.26

次に本耐光安定剤がポリオレフィンに対して顕著な耐光安定効果を付与することを示す試験例を挙げる。尚試験例中の部は全て重量部である。

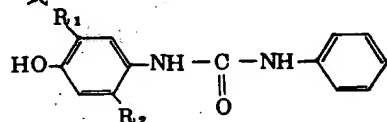
* 試験例

ポリプロピレン100部に2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三級ブチルカルバニリド0.25部を熔融混合し、0.5mmの厚さのシートに加熱加圧成型する。このものをJIS-L-1044-3-8に規定された耐光試験機中に入れ、45℃で紫外線を照射し、脆化するまでの時間を測定した結果は次の通りである。尚対照として公知のポリオレフィン用耐光安定剤である2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフエニル)ベンゾトリアゾール、2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ第三級ブチル-5,5'-ジメチルジフェニルメタン、3,5-ジ第三級ブチル-4-ヒドロキシチオカルバニリドおよび1,3-ジ- α -ナフチルチオ尿素を同量使用して同様の方法で試験した結果を併記する。

添加した耐光安定剤	脆化時間 (時間)
2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三級 ブチルカルバニリド	200
2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフ エニル)ベンゾトリアゾール	80
2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ第 三級ブチル-5,5'-ジメチルジフェ ニルメタン	100
3,5-ジ第三級ブチル-4-ヒドロキシ チオカルバニリド	60
1,3-ジ- α -ナフチルチオ尿素	60
なし	60

特許請求の範囲

1 式



(式中R₁およびR₂は同一または異なりて低級アルキル基を示す。)を有するカルバニリド化合物よりなることを特徴とするポリオレフィン用耐光安定剤。